# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP) (12) PATENT JOURNAL (A)

#### (11) KOKAI PATENT APPLICATION NO. 2001-64034

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 03 C 3/087

3/091 3/093

H 01 J 17/16

Sequence Nos. for office use:

4G062

5C040

(21) Application No.: HEI 11 [1999]-237547

(22) Application Date: August 24, 1999

(43) Publication Date: March 13, 2001 No. of Claims: 2 (Total of 5 pages)

Examination Request: Not requested

(54) GLASS PLATE FOR DISPLAY

(72) Inventor:

Takashi Maeda

Asahi Glass, KK

1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor:

Yasumasa Nakao

Asahi Glass, KK

1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(71) Applicant:

000000044

Asahi Glass, KK

1-12-1 Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo-to

F terms (Reference): 4G62 AA18 BB01 DA05 DA06 DB03

DB04 DC01 DC02 DC03 DD01 DE01 DE02 DE03 DF01 EA01

EA02 EA03 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04

ED03 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FACA

FB01 FC01 FC02 FC03 FD01

FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01

FK01 FL01 GA01 GA10 GB01

GC01 GD01 GE01 HH01 HH03

HH05 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03

KK05 KK07 KK10 MM27 NN30

**NN33** 

5C040 GA09 KA04 KA07 KB03 KB11

KB19 KB28 KB29 MA10 MA23

MA26

# [There are no amendments to this patent.]

#### (57) Abstract:

Subject:

To obtain a glass plate for display with a high strain point that is hard to break in the display manufacturing process. Solution:

Glass plate for display having a strain point of 550°C or higher, mean coefficient of linear expansion at  $50 \sim 350$ °C of  $65 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}$ /°C, and the ratio (K<sub>IC</sub>/d) of fracture toughness (K<sub>IC</sub>) and density (d) of 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup> or higher.

#### **CLAIMS**

- Glass plate for display having a strain point of 550°C or higher, mean coefficient of linear expansion at  $50 \sim 350$ °C of  $65 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}$  /°C, and the ratio (K<sub>IC</sub>/d) of fracture toughness (K<sub>IC</sub>) and density (d) of 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup> or higher.
- 2 The glass plate for display according to Claim 1 comprising, substantially in the % by weight,

SiO <sub>2</sub>	$45 \sim 70$ ,
$Al_2O_3$	$2 \sim 20$ ,
$B_2O_3$	$0 \sim 6$ ,
MgO	$1 \sim 10$ ,
CaO	$1 \sim 10$ ,
SrO	$0 \sim 9$ ,
BaO	$0 \sim 9$ ,
MgO + CaO + SrO + BaO	$10 \sim 25$ ,
ZnO	$0 \sim 5$ ,
$Na_2O + K_2O$	5 ~ 15
Li <sub>2</sub> O	$0 \sim 2$ ,
ZrO <sub>2</sub>	$0 \sim 10$ .

# DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[0001]

#### TECHNICAL AREA OF THE INVENTION

The present invention pertains to a glass plate for display particularly suitable for a plate for a flat panel display such as plasma display panel (PDP), field emission display (FED) or the like.

# [0002]

#### PRIOR ART

In recent years, attention has turned to flat display panels, particularly, PDP, which is a type of thin plate type gas discharge display panel; and developmental effort has been energetically made for such display panels. On a PDP, the cells are partitioned by the front glass plate, the rear glass plate and the barrier plate; and by generating plasma discharge in the cells, the fluorescent layer in the inner wall of the cells emits light and forms images.

#### [0003]

For the front glass plate and rear glass plate of a PDP, to minimize deformation of glass plates in the heat treatment step in the PDP manufacturing process, a high strain point glass having a strain point higher than that of soda lime silica glass was used in the prior art.

#### [0004]

#### ISSUES TO BE RESOLVED BY THE INVENTION

However, the high strain point glass plate in the prior art had a problem that it tends to be more easily broken in the manufacturing process compared to soda lime silica glass plate. The object of the present invention is to provide a glass plate for display that resolves this problem.

#### [0005]

### MEANS TO RESOLVE THE ISSUE

The present invention provides a glass plate for display having a strain point of 550°C or higher, mean coefficient of linear expansion at  $50 \sim 350$ °C of  $65 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}$  /°C, and the ratio (K<sub>IC</sub>/d) of fracture toughness (K<sub>IC</sub>) and density (d) of 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup> or higher.

# [0006]

The inventors of the present invention analyzed in detail the plates broken in the PDP manufacturing process. As a result, they have found impact marks considered to have been formed when the ends received impact in the handling in the upstream step of the PDP manufacturing process on most of the broken plates. They have found out that this impact mark would be the starting point for fracture, and the plate is broken because of heat stress or the like in the PDP manufacturing process. Therefore, if we use a plate on which such an impact mark is less likely to be generated, it is considered the problem of having plates broken in the PDP manufacturing process will be resolved.

[0007]

The inventors studied the relationship between the probability of the aforementioned impact marks being formed and the properties of the glass plate. As a result, they have found out that the probability of having impact marks formed depends on the ratio  $(K_{IC}/d)$  between the fracture toughness  $(K_{IC})$  of the glass and the density (d). That is, the aforementioned probability decreases as  $(K_{IC}/d)$  increases.

[8000]

The reason is considered to be as follows: (K<sub>IC</sub>) is a quantity expressing the resistance force of glass against fracture, and indicates the magnitude of resistance force against the same impact force. On the other hand, the impact force given to the plate when the plate is handled is expressed by the impulse; that is, the change of momentum. As the change of momentum is provided by Mass X Velocity, the impulse provided to the plate to which a certain change of velocity has been generated is determined by the mass. For instance, the impact force given to the same size of plate dropped from the same height will be larger as the specific gravity of the plate increases. The inventors reached the present invention based on the findings above.

[0009]

#### EMBODIMENTS OF THE INVENTION

The strain point of the glass plate for display according to the present invention (hereafter simply referred to as the glass plate of the present invention) is 550°C or higher. If it is lower than 550°C, deformation in the heat treatment step will be large. Preferably, it is 560°C or higher.

[0010]

The mean coefficient of linear expansion of the glass plate of the present invention at 50  $\sim 350^{\circ}\text{C}$  is 65 X  $10^{-7} \sim 100 \text{ X } 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ . If it is less than 65 X  $10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$  or over 100 X  $10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ , adjustment of coefficient of expansion will be difficult with the material (for instance, glass frit) that has been used from the past for the manufacture of display. Preferably, it is 75 X  $10^{-7} \sim 95 \text{ X } 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ , and more preferably, it is 80 X  $10^{-7} \sim 90 \text{ X } 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ . Hereafter, the mean coefficient of linear expansion at  $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$  will be simply referred to as the coefficient of expansion.

[0011]

On the glass plate of the present invention, the ratio  $(K_{IC}/d)$  of the fracture toughness  $(K_{IC})$  and the density (d) is 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup> or higher. If it is lower than 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup>, the glass plate will tend to break easily. Preferably, it is 290 Pa.kg.m<sup>7/2</sup> or higher. The glass plate of the

present invention is preferably manufactured in the float method, which allows manufacture of large quantity of high quality plate glass.

#### [0012]

The glass plate of the present invention preferably comprises, substantially in the % by weight,

SiO <sub>2</sub>	$45 \sim 70$ ,
$Al_2O_3$	$2 \sim 20$ ,
$B_2O_3$	$0 \sim 6$ ,
MgO	$1 \sim 10$ ,
CaO	$1 \sim 10$ ,
SrO	$0 \sim 9$ ,
BaO	$0 \sim 9$ ,
MgO + CaO + SrO + BaO	$10 \sim 25$ ,
ZnO	$0 \sim 5$ ,
$Na_2O + K_2O$	5 ~ 15
Li <sub>2</sub> O	$0 \sim 2$ ,
ZrO <sub>2</sub>	$0 \sim 10$ .

#### [0013]

The reason for the determination of the aforementioned composition will be explained below, simply indicating the % by weight as %. SiO<sub>2</sub> is the network former thus is essential. If its content is less than 45 %, heat resistance or chemical durability will deteriorate. Preferably, it is 51 % or higher. If it is over 70%,  $K_{IC}/d$  will be too small. Preferably, it is 60 % or lower, and more preferably, 55 % or lower.

#### [0014]

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a component to increase the strain point, thus is essential. If its content is less than 2 %, the strain point will be too low. Preferably, it is 6 % or higher, and more preferably, 10 % or higher. If it is over 20 %, the viscosity of the molten glass will be too high, resulting in difficulty in molding, particularly float molding. Preferably, it is 16 % or less.

#### [0015]

While  $B_2O_3$  is not essential, it may be contained by up to 6 % to increase  $K_{IC}/d$ , and to lower the viscosity of the molten glass when the glass is melted. If its content is over 6 %, there is a risk that the strain point may become too low. More preferably, it is 5 % or less. When  $B_2O_3$  is contained, it is preferable to contain it by 1 % or more. It is more preferable to contain it by 2 % or more.

#### [0016]

MgO is a component to increase  $K_{IC}$  /d and to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted, thus is essential. If its content is less than 1 %,  $K_{IC}$  /d will be too low, and the viscosity of molten glass at melting will be too high. Preferably, it is 2 % or higher, and more preferably, it is 3 % or higher. If it is over 10 %, devitrification is likely to occur. Preferably, it is 5% or less, and more preferably, it is 4 % or less.

#### [0017]

CaO is a component to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted, thus is essential. If its content is less than 1 %, the viscosity of molten glass at melting will be too high. Preferably, it is 5 % or higher. If it is over 10 %, devitrification is likely to occur. Preferably, it is 9 % or less.

#### [0018]

While SrO is not essential, it may be contained by up to 9 % to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted. If its content is over 9 %,  $K_{IC}/d$  may be too low. Preferably, it is 6.5 % or less, and more preferably, it is 4 % or less.

# [0019]

While BaO is not essential, it may be contained by up to 9 % to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted. If its content is over 9 %,  $K_{IC}/d$  may be too low. Preferably, it is 2.5 % or less, and more preferably, it is 2 % or less. Unless there is a problem in the viscosity of molten glass when the glass is melted, it is preferable not to contain BaO.

# [0020]

If the total content of MgO, CaO, SrO and BaO is less than 10 %, the viscosity of molten glass at melting will be too high. Preferably, it is 12 % or higher. If it is over 25 %,  $K_{IC}$  /d will be too low. Preferably, it is 17 % or less, and more preferably, it is 15 % or less.

# [0021]

While ZnO Is not essential, it may be contained by up to 5 % to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted. If its content is over 5 %, it may be reduced when float is molded, and may cause flaws in the product.

#### [0022]

Both  $Na_2O$  and  $K_2O$  are components to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted. At least either one must be contained. If the total content of  $Na_2O$  and  $K_2O$  is less than 5 %, the viscosity of molten glass at melting will be too high. Preferably, it is 7 % or higher, and more preferably, 9 %or higher. If it is over 15 %, Na ions and/or K ions would migrate to the electrode formed on the glass plate, and the electrode characteristics will deteriorate. Preferably, it is 13 % or less.

#### [0023]

While Li<sub>2</sub>O is not essential, it may be contained by up to 2 % to lower the viscosity of molten glass when the glass is melted. If its content is over 2 %, the strain point may be too low.

#### [0024]

While  $ZrO_2$  is not essential, it may be contained by up to 10 % to increase the strain point and to increase  $K_{IC}/d$ . If its content is over 10 %, the density will be too high, and  $K_{IC}/d$  will be too low. Preferably it is 5 % or less, and more preferably, it is 3 % or less.

# [0025]

A glass plate in a preferable mode of the present invention substantially comprises the aforementioned components. However, within a range that does not interfere with the object of the present invention, other components may be contained by up to 5 % in their contents. For instance, to improve the melting, clearness and molding characteristics of glass, SO<sub>2</sub>, F, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or the like may be present up to 1 % in their contents. Further, to prevent browning of electron beams in PDP, or for other purposes, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> may be present up to 2 %, up to 2 % in respective contents. Further, to color the glass, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO, or the like may be present up to 1 % in contents.

# [0026]

The glass plate of the present invention, for instance, is manufactured as follows: Commonly used materials are mixed to realize the target composition, and this is heated in a melting furnace to 1500 ~ 1600°C and is melted. The glass is homogenized by bubbling, addition of clearing agent, agitation or the like, and is molded into a predetermined thickness of plate by a well-known float method. After gradually cooling it, it is cut into glass plates. The glass plate of the present invention is suitable for a plate for flat panel displays such as PDP, FED and the like.

#### [0027]

#### APPLICATION EXAMPLES

The material of each component was mixed so as to realize the composition indicated in % by weight in the columns from SiO<sub>2</sub> to ZrO<sub>2</sub>. This mixed material was continuously put in a melting furnace to melt, and molded into a plate by the float method, and 2.8 mm thick float glass was obtained. By cutting this float glass, a glass plate of 65 cm X 100 cm was obtained.

# [0028]

With regard to the glass plates of Examples 1 ~ 4, the strain point (unit:  $^{\circ}$ C), coefficient of expansion (unit:  $10^{-7}$  / $^{\circ}$ C), fracture toughness (K<sub>IC</sub>) (unit: MPa.m<sup>1/2</sup>), and density (d) were measured by the methods described below. K<sub>IC</sub> /d (unit: PA.kg.m<sup>7/2</sup>) was computed from K<sub>IC</sub> and d. The results are indicated in the table.

# [0029]

Strain point: Measured according to the method provided in JIS R3103.

Coefficient of expansion: Using a differential thermal expansion meter, the mean coefficient of linear expansion for  $50 \sim 350$ °C was measured.

Fracture toughness: Measured by the chevron notch method described, for instance, in Int. J. Fracture, 16, 137 (1980).

Density: For a glass of approximately 30 g with no foam, measured by the Archimedes method.

# [0030]

Table 1

Example	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	51.4	57.2	57.6	71.2
$Al_2O_3$	15.0	3.0	7.0	1.8
$B_2O_3$	4.4	0	0	0
MgO	3.6	1.5	2.0	4.0
CaO	8.0	8.5	5.0	9.0
SrO	2.3	6.0	7.0	0
BaO	0	2.0	8.0	0
MgO+CaO+SrO+BaO	13.9	18.0	22.0	13.0
Na <sub>2</sub> O	4.7	4.8	4.1	13.0
K <sub>2</sub> O	7.8	8.0	6.3	1.0
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	12.5	12.8	10.4	14.0
ZrO <sub>2</sub>	2.8	9.0	3.0	0
Strain point	580	609	570	511
Coefficient of expansion	83	84	83	85
Fracture toughness K <sub>IC</sub>	0.78	0.74	0.65	0.75
Density d	2.59	2.785	2.77	2.50
K <sub>IC</sub> /d	300	265	230	300

#### [0031]

Example 1 is an application example; while Examples  $2 \sim 4$  are comparative examples. Example 4 is the well-known soda lime silica glass. 100 glass plates each of Examples  $1 \sim 4$  had the planes off the corners, and ITO (tin-doped indium oxide) thin film was formed on the glass plate using a sputter film forming device. The highest temperature in this sputter film forming process is  $300^{\circ}$ C. None of the glass plates in Examples 1 or 4 were broken while the ITO thin film was formed on the glass plate.

# [0032]

Seven glass plates in Example 2 and 10 glass plates in Example 3 were broken, all from the edge parts of the glass plate. As a result of examining the fractured face of the broken glass plates, based on the mirror radius impressed on the fractured face, the fracture stress was 150 kgf/cm<sup>2</sup> or less for all of them. Thus, it was found out that they were broken at a stress that is much lower than the strength of a usual glass plate having the plane off the corners. Based on this, it is considered that a significant scratch was generated on the edge part of the glass plate in a step after the chamfering step, which was the starting point for the fracture.  $K_{IC}$  /d of Example 2 and 3 are both less than 280 Pa.kg.m<sup>7/2</sup>, thus impact marks were likely to be made. It is

considered that this impact mark became a scratch as the starting point of fracture, resulting in the fracture of the glass plate. The strain point of the glass plate of Example 4 is low. This glass plate may be deformed in the manufacturing process of a display, when the glass frit coated on the glass plate is baked at, for instance, 500°C.

# [0033]

#### EFFECT OF THE INVENTION

By using the glass plate of the present invention, the problem of fracture of glass plate in the manufacturing process of a display will decrease; and further, the risk of the glass plate having thermal deformation will be eliminated; thereby the display manufacturing efficiency will improve. (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-64034

(P2001 - 64034A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51) Int.Cl.7		微別記号	FΙ		テーマコート*(参考)
C03C	3/087		C 0 3 C	3/087	4G062
	3/091			3/091	5 C O 4 O
	3/093			3/093	
H01J	17/16		H01J	17/16	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特顏平11-237547 (71)出旗人 000000044

旭硝子株式会社 (22)出願日 平成11年8月24日(1999.8.24) 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 前田 敬

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終質に続く

#### (54) 【発明の名称】 ディスプレイ用ガラス基板

#### (57)【要約】

【課題】ディスプレイ製造工程において割れにくい高歪 点ディスプレイ用ガラス基板を得る。

【解決手段】歪点が550℃以上、50~350℃にお ける平均線膨張係数が65×10<sup>-7</sup>~100×10<sup>-7</sup>/ ℃、かつ破壊靭性K<sub>IC</sub>と密度dの比K<sub>IC</sub>/dが280P a・kg・m<sup>7/2</sup>以上であるディスプレイ用ガラス基 板。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 歪点が550℃以上、50~350℃における平均線膨張係数が65×10<sup>-7</sup>~100×10<sup>-7</sup>/℃、かつ破壊朝性K<sub>IC</sub>と密度dの比K<sub>IC</sub>/dが280Pa·kg·m<sup>7/2</sup>以上であるディスプレイ用ガラス基板。

#### 【請求項2】実質的に重量%表示で、

	• •
SiO <sub>2</sub>	45~70、
A 1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2~20、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~6、
MgO	1~10.
CaO	1~10.
SrO	0~9、
BaO	0~9、
MgO+CaO+SrO+BaO	10~25、
ZnO	0~5、
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5~15、
Li <sub>2</sub> O	0~2、
ZrO <sub>2</sub>	0~10.

からなる請求項1に記載のディスプレイ用ガラス基板。 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、等のフラットパネルディスプレイの基板に特に好適なディスプレイ用ガラス基板に関する。【0002】

【従来の技術】近年、フラットパネルディスプレイ、特に薄型平板型ガス放電表示パネルの1種であるPDPが注目を集め、精力的に開発されている。PDPは、前面ガラス基板、背面ガラス基板および隔壁によりセルが区画形成されており、セル中でプラズマ放電を発生させることによりセル内壁の蛍光体層が発光し画像を形成する。

【0003】PDPの前面ガラス基板および背面ガラス 基板には、PDP製造工程中の熱処理工程におけるガラ ス基板の変形を小さくするために、ソーダライムシリカ ガラスよりも歪点の高い高歪点ガラスが従来使用されて いる。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし従来の高歪点が ラス基板には、ソーダライムシリカガラス基板に比べ、 製造工程中で割れやすい問題があった。本発明は、この 問題を解決するディスプレイ用ガラス基板の提供を目的 とする。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、歪点が550 ℃以上、50~350℃における平均線膨張係数が65 ×10<sup>-7</sup>~100×10<sup>-7</sup>/℃、かつ破壊靭性K<sub>IC</sub>と密 度dの比K<sub>IC</sub>/dが280Pa·kg·m<sup>7/2</sup>以上であ るディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0006】本発明者は、PDP製造工程中で割れた基板を詳細に解析した。その結果、割れた基板のほとんどのものには、PDP製造工程の上流工程における取り扱いで端部に打撃を受けた際に形成されたと考えられる衝撃痕が認められた。この衝撃痕が破壊起点となってPDP製造工程中で熱応力等によって基板が割れていることを見出した。したがってこのような衝撃痕が生成しにくい基板を用いると、PDP製造工程において基板が割れる問題が解決されると考えられる。

【0007】本発明者は、前記衝撃痕が形成される確率とガラス基板物性の関係を調査した結果、衝撃痕が形成される確率は、ガラスの破壊制性値 $K_{IC}$ と密度dの比 $K_{IC}$ /dに依存することを見出した。すなわち、前記確率は $K_{IC}$ /dの増大とともに小さくなる。

【0008】その理由は以下のとおりであると考えられる。K<sub>IC</sub>はガラスの破壊に対する抵抗力を表す量であり、同じ衝撃力に対する抵抗力の大きさを示す。一方、基板の取り扱いに際して基板に与えられる衝撃力は、その基板に与えられた力積、すなわち運動量の変化によって表される。運動量は質量×速度で与えられるから、一定の速度変化を生じさせた基板に与えられる力積はその質量で決定される。たとえば同じ高さから落下させた同じ寸法の基板に与えられる衝撃力は、基板の比重が大きいほど大きくなる。本発明者は以上の知見をもとに本発明に至った。

#### [0009]

【発明の実施の形態】本発明のディスプレイ用ガラス基板(以下単に本発明のガラス基板という。)の歪点は550℃上である。550℃未満では熱処理工程における変形が大きくなる。好ましくは560℃以上である。【0010】本発明のガラス基板の50~350℃における平均線膨張係数は65×10⁻¹~100×10⁻¹/℃である。65×10⁻¹/℃未満または100×10⁻¹/℃起では、従来よりディスプレイ製造に使用されている材料(たとえばガラスフリット)との膨張係数整合が困難になる。好ましくは75×10⁻¹~95×10⁻¹/℃、より好ましくは80×10⁻¹~90×10⁻¹/℃である。以下では50~350℃における平均線膨張係数を単に膨張係数という。

【0011】本発明のガラス基板において、破壊制性 K ICと密度 d の比 K IC / d は 280 P a・k g・m<sup>7/2</sup>以上である。280 P a・k g・m<sup>7/2</sup>未満ではガラス基板が割れやすくなる。好ましくは290 P a・k g・m<sup>7/2</sup>以上である。本発明のガラス基板は大量に高品質の板ガラスを生産できるフロート法で製造されたものであることが好ましい。

【0012】本発明のガラス基板は実質的に重量%表示で、

SiO<sub>2</sub>

 $45 \sim 70$ 

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2~20.
$B_2O_3$	0~6.
MgO	1~10,
CaO	1~10,
SrO	0~9、
ВаО	0~9、
MgO+CaO+SrO+BaO	10~25、
ZnO	0~5、
$Na_2O+K_2O$	5~15、
Li <sub>2</sub> O	0~2、
ZrO <sub>2</sub>	0~10.
からなることが好ましい。	

【0013】上記組成の限定理由を、重量%を単に%と表示して以下に説明する。 $SiO_2$ はネットワークフォーマーであり必須である。45%未満では耐熱性または化学的耐久性が低下する。好ましくは51%以上である。70%超では $K_{IC}$ /dが小さくなりすぎる。好ましくは60%以下、より好ましくは55%以下である。

【0014】 $A1_2O_3$ は歪点を高くする成分であり必須である。2%未満では歪点が低くなりすぎる。好ましくは6%以上、より好ましくは10%以上である。20%超では、溶融ガラスの粘度が高くなりすぎ成形、特にフロート成形が困難になる。好ましくは16%以下である。

【0015】 $B_2O_3$ は必須ではないが、 $K_{IC}/d$ を大きくし、またガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させるために、6%まで含有してもよい。6%超では歪点が低くなりすぎるおそれがある。より好ましくは5%以下である。 $B_2O_3$ を含有する場合は1%以上含有することが好ましく、2%以上含有することがより好ましい。

【0016】 Mg Oは $K_{IC}$ / dを大きくし、またガラス 溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる成分であり必須 である。1%未満では $K_{IC}$ / dが小さくなりすぎる、または溶解時の溶融ガラスの粘度が大きくなりすぎる。好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上である。10%超では失透しやすくなる。好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0017】CaOはガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる成分であり必須である。1%未満では溶解時の溶融ガラスの粘度が大きくなりすぎる。好ましくは5%以上である。10%超では失透しやすくなる。好ましくは9%以下である。

【0018】SrOは必須ではないが、ガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させるために9%まで含有してもよい。9%超ではK<sub>IC</sub>/dが小さくなるおそれがある。好ましくは6.5%以下、より好ましくは4%以下である。

【0019】BaOは必須ではないが、ガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させるために9%まで含有してもよい。9%超ではKic/dが小さくなるおそれがあ

る。好ましくは2.5%以下、より好ましくは2%以下である。ガラス溶解時の溶融ガラスの粘度に問題がなければBaOは含有しないことが好ましい。

【0020】 MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が10%未満では溶解時の溶融ガラスの粘度が大きくなりすぎる。好ましくは12%以上である。25%超では $K_{IC}$ /dが小さくなりすぎる。好ましくは17%以下、より好ましくは15%以下である。

【0021】ZnOは必須ではないが、ガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させるために5%まで含有してもよい。5%超ではフロート成形時に還元されて製品欠点を生じるおそれがある。

【0022】  $Na_2O$ および $K_2O$ はガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させる成分であり、少なくともいずれか一方は含有しなければならない。 $Na_2O$ および $K_2O$ の含有量の合計が5%未満では溶解時の溶融ガラスの粘度が大きくなりすぎる。好ましくは7%以上、より好ましくは9%以上である。15%超ではガラス基板上に形成された電極にNaイオンおよび/またはKイオンがマイグレートし電極特性が劣化する。好ましくは13%以下である。

【0023】  $\text{Li}_2\text{O}$ は必須ではないがガラス溶解時の溶融ガラスの粘度を低下させるために2%まで含有してもよい。2%超では歪点が低下するおそれがある。

【0024】 $ZrO_2$ は必須ではないが、歪点を高くし、また $K_{IC}$ / dを大きくするために10%まで含有してもよい。10%超では密度が大きくなりすぎ $K_{IC}$ / dが小さくなりすぎる。好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。

【0025】本発明の好ましい態様のガラス基板は実質的に上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を合量で5%まで含有してもよい。たとえば、ガラスの溶解、清澄、成形性の改善のためにS  $O_3$ 、F、 $As_2O_3$ 、Sb $_2O_3$ 、等を合量で1%まで含有してもよい。また、PDPにおける電子線ブラウニング防止等のためにTi $O_2$ および $CeO_2$ をそれぞれ2%まで、合量で2%まで含有してもよい。また、ガラスを着色するためにFe $_2O_3$ 、NiO、CoO、等を合量で1%まで含有してもよい。

【0026】本発明のガラス基板は、たとえば次のようにして製造される。目標組成となるように通常使用される原料を調合し、これを溶解炉中で1500~1600℃に加熱して溶融する。パブリングや清澄剤の添加や撹拌などによってガラスの均質化を行い、周知のフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後所定寸法に切断してガラス基板を得る。本発明のガラス基板は、PDP、FED、等のフラットパネルディスプレイの基板に好適である。

#### [0027]

【実施例】表のSiO2からZrO2までの欄に重量%表

示で示した組成となるように各成分の原料を調合した。 この調合原料を溶解炉に連続的に投入して溶解し、フロート法により板状に成形して厚さ2.8 mmのフロートガラスを得た。このフロートガラスを切断して65 cm×100 cmのガラス基板を得た。

【0028】例 $1\sim 4$ のガラス基板について、歪点(単位: $\mathbb C$ )、膨張係数(単位: $10^{-7}/\mathbb C$ )、破壊靭性 $K_{IC}$ (単位: $MPa\cdot m^{1/2}$ )、密度 d(単位:g/c  $m^3$ )を以下に述べる方法により測定し、 $K_{IC}$ および d から $K_{IC}$ / d(単位: $Pa\cdot kg\cdot m^{7/2}$ )を算出した。結果を表に示す。

【0029】 至点: JIS R3103に規定されている方法により測定した。

膨張係数: 示差熱膨張計を用いて50~350℃における平均線膨張係数を測定した。

破壊靭性: たとえば I n t . J . F r a c t u r e , 1 6 , 137 (1980) に記載されているシェブロンノッチ法により測定した。

密度: 泡のない約30gのガラスについて、アルキメデス法により測定した。

【0030】 【表1】

<u> </u>	13(1)			
例	1	2	3	4
S10,	51.4	57. 2	57. 6	71. 2
A120,	15.0	3. 0	7.0	1.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4	0	0	0
MgO	3.6	1.5	2. 0	4.0
Ca0	8.0	8. 5	5. 0	9.0
Sr0	2. 3	6.0	7. 0	0
Ba0	0	2.0	8. 0	0
MgO+CaO+SrO+BaO	13. 9	18. 0	22. 0	13. 0
Na <sub>2</sub> O	4. 7	4.8	4. 1	13. 0
K <sub>2</sub> O	7.8	8.0	6. 3	1.0
Na <sub>2</sub> 0+K <sub>2</sub> 0	12. 5	12.8	10. 4	14. 0
ZrO <sub>2</sub>	2.8	9. 0	3. 0	0
歪点	580	609	570	511
膨張保数	83	84	83	85
破壞靭性Kic	0. 78	0.74	0. 65	0.75
密度 d	2. 59	2. 785	2. 77	2. 50
K <sub>1c</sub> /d	300	265	230	300

【0031】例1は実施例、例2~4は比較例である。なお、例4は周知のソーダライムシリカガラスである。例1~4のそれぞれ100枚のガラス基板について端面を面取り加工し、スパッタ成膜装置を用いてITO(スズをドープしたインジウム酸化物)薄膜をガラス基板上に形成した。このスパッタ成膜工程における最高温度は300℃である。例1、4のガラス基板については1枚も割れることなくITO薄膜をガラス基板上に形成できた

【0032】例2のガラス基板については7枚、例3のガラス基板については10枚が、いずれもガラス基板端部から割れた。割れたガラス基板の破断面を調査した結果、破断面に刻印されたミラー半径の大きさから、いずれも破壊応力は150kgf/cm²以下であり、通常の面取り加工しただけのガラス基板の強度よりもはるか

に低い応力で破壊したことがわかった。このことから、面取り加工後の工程でガラス基板端部に大きなキズが生じ、それが破壊起点となって割れたものと考えられる。例2、3のK<sub>IC</sub>/dはいずれも280Pa・kg・m<sup>7/2</sup>未満であるために衝撃痕が生成しやすくなっており、この衝撃痕が破壊起点のキズとなってガラス基板が割れたものと考えられる。例4のガラス基板の歪点は低い。このガラス基板は、ディスプレイ製造工程においてガラス基板に塗布したガラスフリットを、たとえば500℃で焼成する際に変形するおそれがある。

#### [0033]

【発明の効果】本発明のガラス基板を用いることにより、ディスプレイ製造工程におけるガラス基板が割れる問題が減少し、またガラス基板が熱変形するおそれがなくなり、ディスプレイ製造効率が向上する。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA18 BB01 DA05 DA06 DB03 DB04 DC01 DC02 DC03 DD01 DE01 DE02 DE03 DF01 EA01 EA02 EA03 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED03 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GCO1 GDO1 GEO1 HHO1 HHO3 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM27 NN30 NN33 5C040 GA09 KA04 KA07 KB03 KB11 KB19 KB28 KB29 MA10 MA23 MA26